

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平1-138210

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)5月31日
 C 08 F 20/02 2121-4F
 B 29 C 41/28 7224-4J
 C 08 F 2/02 2102-4J 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)
 2/48 MCT
 MDJ

⑮ 発明の名称 アクリル系重合体ゲルの連続製造方法

⑯ 特 願 昭63-180681

⑰ 出 願 昭63(1988)7月20日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)7月28日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-188230

㉑ 発 明 者 矢 田 明 滋賀県草津市木川町336-144
 ㉒ 発 明 者 松 本 修 策 京都府京都市伏見区深草堀田町10-1 ローズマンション
 藤ノ森内
 ㉓ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
 ㉔ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

明 細 書

1 発 明 の 名 称

アクリル系重合体ゲルの連続製造方法

2 特 許 請 求 の 範 囲

1 上部に光透過性の材質部分を有する気密室と可動式ベルトとを有する光重合装置を用いて、アクリル系重合体ゲルを連続的に製造する方法において、

① 光重合開始剤を含有するアクリル系単量体の1種もしくは2種以上を含む単量体溶液中の酸素を1 ppm以下としたのち、

② 気密室内の気相中の酸素が1容積%以下の雰囲気下であり、合成樹脂フィルムが連続的に供給された可動式ベルト上に、該単量体溶液を薄層状に連続的に供給すること、

③ 光エネルギーの照射によって、該単量体溶液が重合を開始して、非流動性を示す段階で該単量体溶液上部に合成樹脂フィルムを

連続的に供給し、その表面に密着させること、

④ 光エネルギーの照射を継続したのち、可動式ベルト他端において、上部および下部の合成樹脂フィルムを自動的に重合体ゲル表面より剥離しながら重合体ゲルを連続的に取り出すこと

を特徴とするアクリル系重合体ゲルの連続製造方法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアクリル系重合体ゲルの連続製造方法に関する。

〔従来の技術・発明が解決しようとする課題〕

従来より、アクリル系単量体に光エネルギーを照射することにより、重合体となすことは既に知られている。また、可動式ベルト上で薄層状に連続的に重合させることも、また知られている。

一般的に、光エネルギー照射、たとえば紫外線ランプを用いてアクリル系単量体溶液を重合させるばあい、以下の点について充分な配慮をしないかぎり、良好な品質の重合体を安定して製造することはできない。

- ① 重合に要する期間、光エネルギーの設定条件が常に一定に保持されること。
- ② 薄層状態で重合させるばあい、重合と同時に発生する重合熱によって溶媒（多くは水）が表面から揮散して溶液濃度が著しく変化しないこと。
- ③ 重合に要する期間、重合に悪影響を及ぼす酸素の混入を完全に排除する必要があること。
- ④ 重合段階において、単量体溶液およびゲルの層厚が一定に制御されること。

しかるに、アクリル系単量体の濃度が著しく高いばあい、あるいは単量体溶液の層を比較的厚くするばあい（一般的に、これらの条件は生産性を高めることになり、生産効率の面からみれば非常に好ましいと言える）、重合によって

発生する熱量は著しく多くなり、たとえば可動式ベルトの下部を冷水で冷却してもこの重合熱を完全に除去することは困難である。この結果、ゲルの上部分は突沸状態となり、溶媒が揮散してしまい、ゲルの表面側部分の濃度が著しく高くなってしまふ。ゲル濃度の不均一は重合速度および重合度のバラツキを生じさせることになってしまい、安定な品質のものをうる事ができなくなる。

一方、ゲルの表面よりの突沸は、単量体そのものをも揮散らすことになり、たとえば紫外線ランプで直接単量体溶液を照射するばあいには、ランプ管表面に、また紫外線ランプと単量体溶液層との間に仕切り、たとえばガラス板や透明な合成樹脂板などを入れたばあいにはこれらの表面に単量体が付着し、経時的に重合体になってしまう。この結果、紫外線ランプの有効出力、すなわち強度(W/cm^2)が著しく低下し、しかも長期運転に際しては、経時的減衰を伴うことになり、一定の照度による重合反応ができなく

なる。照度が刻々と変化することは、単量体溶液の重合速度、重合度にも影響を及ぼすことになり、安定な品質のものを長期にわたり確保することは到底できない。また、部屋掃除、洗浄を余儀なくされ、生産効率を著しく低下させることになる。かかる理由から、改善が望まれている。

一方、重合反応において酸素、すなわち単量体溶液中に含まれている溶解酸素および重合容器中の気相酸素は完全に除去されることが望ましく、通常、除去されている。

本発明におけるがごとき可動式ベルト上で薄層状に重合させるばあい、重合時における酸素を完全に除去するためには、たとえば

- ① 可動式ベルト本体を無酸素状態とした部屋内に設置する
- ② 可動式ベルト上部に気密の部屋を設置し、たとえばその気密室に不活性ガス（チン素、炭酸ガスなど）を導入して無酸素状態に保持する

① 特開昭 61-221202号公報に記載のごとく、可動式ベルト上に単量体溶液を滴たし、光透過性フィルムで被覆するなどの方法がある。

①の方法は最も望ましいが、無酸素下での機械運転は人間が室内に入れないため遠隔操作方式となり、設備費用が高くつく、また実施可能であったとしても機械に故障が生じたとき、重合異常が起こったときなどには、部屋内の無酸素状態を一旦解除しなければならない。このようなことが頻繁に起るようであれば、生産性が著しく低下するばかりでなく、不活性ガスの無駄使用が多くなり、決して好ましい方法ではない。

また②の可動式ベルト上に気密の部屋を設置する方法は、気密の部屋自体不動状態にある所から、気密の部屋と可動式ベルトの間には、わずかながらも空隙をもたせる必要がある。この結果、不活性ガスは多少なりともこの空隙から洩れてしまい、不活性ガスの無駄使用を伴う

ことになる。また、工業生産活動に使用される可動式ベルトは、たとえば50mmのごとく相当に長いものであり可動式ベルト上に仮に長さ50mm、巾1mm、高さ0.3mmの気密室を作ったとしても15mmの容積を有し、この部屋を完全に不活性ガスで置換するには、相当な量の不活性ガスが必要となるばかりでなく、常時加圧状態に保つためには、たとえば約10~20mmHg程度の不活性ガスを供給してやる必要があろう。不活性ガスの使用は、製品歩留に全く寄与しないことから、雖しも必要最少限にとどめたいと望むところである。

- ③の方法は①、②の問題点を解決するが、
 (1)フィルムと単量体溶液とがゲル化以前に接しているため、フィルム供給時のたるみあるいは重合熱によるフィルムの伸縮によって生じるたるみがシワとなり、ゲルの厚さのパラツキが大きく、均質な層厚がえられなくなり、重合速度の不均一化に結びつく、
 (2)単量体溶液を供給したのち不活性ガスを導入

しないため、たとえばフィルムに破損または切断が生じたとき、酸素が侵入して重合を阻害する結果、均質な重合体ゲルがえられなくなるばかりでなく、連続運転ができなくなる。
 また、①、②および③の製造方法においても、可動式ベルトが金属製の担体であるばあいには、たとえば接着性の強い重合体ゲルを製造するとき、金属製担体と重合体ゲルとの剥離性がわるくなり、連続運転できなくなる。

さらに、特開昭60-149613号公報および特開昭60-149612号公報には、水溶性ビニル系単量体水溶液を固体支持体上に薄層に保持して重合させる際に、アルキレンオキシサイド付加化合物、固形パラフィン、ポリジメチルシロキサン型シリコンオイルなどをゲル表面に塗布する方法を開示しているが、本発明の重合装置、重合形態と異なり、重合体ゲル層の厚さの均一性、重合体ゲル上下表面の凹凸のない平滑なものはえられない。

一方、ベルトにテフロンやポリエステル樹脂

コーティングしたばあい、繰返し使用していると摩耗してきて、その剥離効果を減少する。また、樹脂表面にキズがつきやすく、このキズの凹部分に単量体溶液が入って重合したばあい、錨（アンカー）を打込んだ形となって重合体ゲルと支持体との剥離がわるくなり、無理に剥すと、樹脂が重合体ゲルに接着した状態でベルトから剥離し、以後この部分は剥離が困難となるばあいがある。

このように、コーティング樹脂がベルトから剥離した際には、補修する必要があり、設備、運転停止を余儀なくされる。しかも、工業的規模の長大なベルトから、一旦キズついたコーティング樹脂を除去したのち、再度コーティングするには費用、時間のロスを生じるので実用的でないなど、種々の問題を有している。

以上の通り従来技術に改善を加え、最も簡易で、かつ最もベストな品質をうるプロセスになすべく改良することが求められているのが現状である。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らはこれらの諸問題を改善すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、上部に光透過性の材質部分を有する気密室と可動式ベルトとを有する光重合装置を用いて、アクリル系重合体ゲルを連続的に製造する方法において、

- ①光重合開始剤を含有するアクリル系単量体の1種もしくは2種以上を含む単量体溶液中の酸素を1ppm以下となしたのち、
- ②気密室内の気相中の酸素が1容積%以下の雰囲気下であり、合成樹脂フィルムが連続的に供給された可動式ベルト上に、該単量体溶液を薄層状に連続的に供給すること、
- ③光エネルギーの照射によって、該単量体溶液が重合を開始して、非流動性を示す段階で該単量体溶液上部に合成樹脂フィルムを連続的に供給し、その表面に密着させること、
- ④光エネルギーの照射を継続したのち、可動式ベルト他端において、上部および下部の合成

樹脂フィルムを自動的に重合体ゲル表面より剥離しながら重合体ゲルを連続的に取り出すこと

を特徴とするアクリル系重合体ゲルの連続製造方法に関する。

〔実施例〕

本発明に用いられるアクリル系単量体としては、たとえば(メタ)アクリルアミド、その誘導体、(メタ)アクリル酸、その塩、N,N-ジアリルアミノアルキル(メタ)アクリレートの酸塩、その四級塩類、ジアリルアミン酸性塩、ジアリルジアリルアンモニウム塩、スルホアルキル(メタ)アクリレート類、アクリルアミドアルキルスルホン酸、その塩類などの単量体があげられる。

また、たとえばアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル類(アルキルまたはヒドロキシアルキルエステル類)、スチレン、酢酸ビニル、メチレンビスアクリルアミド、ポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート類、トリメ

チロールプロパントリ(メタ)アクリレート類、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート類などのモノマー類は目的に応じ、任意の割合で使用しうる。

たとえば紙力増強剤、増粘剤、廃水浄化剤、下水し尿脱水剤など用の水溶性重合体が望まれるばあいには、本質的に水に溶ける単量体類が使用される。

通常使用される単量体の濃度は、水溶性重合体を目的とするばあいには一般に20~80重量%の水溶液とし、疎水性単量体を使用するばあいには疎水性単量体それ自体でも、また有機溶剤、たとえばトルエン、キシレンなどで適当な濃度に希釈しても使用しうる。

単量体溶液中の溶存酸素量は重合反応にさきだち、1mg/l以下に限定する必要がある。それをこえると未重合部分の発生、重合度が向上しないなどの好ましくない結果を招く。

本発明においては光重合開始剤を含有する単量体溶液が、気密室内の気相中の酸素が1容置

%以下の雰囲気下であり、合成樹脂フィルムが連続的に供給された可動式ベルト上に薄層状に連続的に供給される。

単量体溶液が連続的に供給される気密室内の気相中の酸素が1容置%をこえると、未重合部の発生、重合度が向上しないなどの好ましくない結果を招く。

前記光重合開始剤としては通常用いられるもの、たとえばベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルが代表的なものとしてあげられるが、アゾ化合物、過酸化物もばあいにより使用してもよい。その使用量は単量体重量に対し0.001~5重量%が好ましい。

前記可動式ベルトに連続的に供給される合成樹脂フィルムは、通常一般に入手しうる樹脂フィルム、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ四フッ化エチレンなど製のフィルムが使用されるが、工業的に使用するばあい、できるだけ単価を低くすることが望ましく、この意味からポリエチレ

ン、ポリプロピレンが最も好ましい。

これらの合成樹脂フィルムの厚さは、工業的に連続に供給され、かつ可動式ベルトの他端で重合体ゲルから強制的に剥すことになるので、あまりにも薄いばあいには損傷によりフィルム切断が起こり、望ましからざる工程の停止あるいは重合停止、未重合の発生などのトラブルの原因となる。それゆえ適当な厚さ、通常20~50μm程度の厚さのものが好ましい。

これらの合成樹脂フィルムとしては、たとえば円筒状に巻き上げられている長尺のフィルム(一般に工業的に入手可能な2,000~4,000mのフィルム)が使用される。フィルムの巻ぎ目は、たとえばガムテープ、粘着テープなどで接続させて供給させることが可能である。

前記のように合成樹脂フィルムが連続的に供給された可動式ベルト上に供給され、重合に供せられる単量体溶液の層厚は3~20mm、望ましくは5~10mmである。

可動式ベルト上に供給された単量体溶液に光

エネルギーが照射され、単量体溶液が重合を開始する。

本発明に使用する光エネルギーは、通常市販品として入手可能なキセノンランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、炭素アーク燈のほか、水銀ランプとして高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプが使用されるが、高圧水銀ランプの使用は最も一般的である。

使用する波長は使用する光重合開始剤の種類によって多少異なるが、300～380nmの範囲が最も効果的である。

光照射の条件には格別の規制をおこなう必要はないが、その重合処法の概要を示すと次のとおりである。

所定の単量体の混合溶液を調製し、さらに光重合開始剤を加えたのち、窒素ガスや炭酸ガスなどの不活性ガスを封入して潜存している酸素を除去する。かかる単量体溶液に予め点灯してある紫外線ランプを照射すると、重合は短時間のうちに進行し、非流動性の重合体がえられる。

極度によごれていないばあい、再利用することも可能である。

可動式ベルトがステンレス製であるばあい、重合体によってはステンレスベルト表面に重合体が強度に密着し、ベルト他端で重合体自体がベルト表面から容易に剥離しないばあいも応々にして見られる。かかるばあいの解決策として合成樹脂フィルムを可動式ベルト上に自動的に供給した上に、アクリル系単量体溶液を供給して光照射重合に供することにより、前記問題が解消されうる。

さらに、本発明の方法では、可動式ベルト状に、不活性ガスを充填した気密室を設けている。

合成樹脂フィルムをゲル化した単量体溶液の上部および下部に密着させる方式で、前述の問題解消はできるものの、フィルムの切断、破れや重合熱によるフィルムの膨脹、収縮、単量体溶液の蒸気圧上昇、およびゴム堰の抑え不足などに起因する酸素流入現象による重合阻害トラブルが、連続運転中に頻繁に発生する。

重合時に発生する重合熱は重合槽に冷媒を通じることにより除去される。

通常、重合槽および重合の形態はパッチ式、連続式で行なわれているが、本発明の方法は可動性の版上で連続的に重合しうるので、製造の効率化をはかるという意味から連続式重合が好ましい。

前記単量体溶液が重合しはじめ、非流動性を示しゲル状になった段階（このような段階になるのに液濃度、照射する光エネルギー量などにもよるが、通常1～5分程度かかる）で、単量体溶液上部に可動式ベルト上に供給されたのと同様の合成樹脂フィルムが連続的に供給され、その表面に密着せしめられ、光エネルギーの照射をつづけてゲル状物を重合体ゲルにしたのち、可動式ベルト他端において上部および下部の合成樹脂フィルムが自動的に剥され、重合体ゲルが連続的にとり出される。

可動式ベルトの他端で回収されるフィルムは、たとえば円筒状に巻き取られ、フィルム表面が

そこで、本発明の方法では、フィルム密着方式と気密室装置との二重の密封方式を採用することにより、連続重合における、種々の問題発生を見事に解消しうる。

本発明の方法によってえられる効果は次の通りである。

- ① 単量体溶液の重合によって生じる急激な反応、それに伴う突沸状態を防止しうる。この結果、重合体濃度を一定に保ちうる。
- ② 急激な反応に伴う単量体またはゲルの揮散による紫外線ランプまたは透明仕切板のよごれが防止され、常に均一な照度のもとで重合を進めることができる。この結果、重合速度の一定化、重合度の均一化を図ることができ、常に安定な品質のものがえられるばかりか、ランプや仕切板の掃除が少なくなり、生産性が著しく向上する。
- ③ 不活性ガス気流下において重合が開始された時点で合成樹脂フィルムを密着させるため、合成樹脂フィルムで被覆されたゲル内部は不

活性ガスで充填された状態を呈している。すなわち、極端すれば、合成樹脂フィルムで被覆された段階から、不活性ガスの雰囲気外にしても酸素による悪影響はほとんど見られず、前述の気密室をコンパクト化できる。少量の不活性ガスの導入によってその目的を達しうることになり、設備費用の削減ばかりか、望ましくない不活性ガスの使用量を最少限とすることができる。

- ④可動式ベルト上に気密室が設置されているので、たとえフィルムが破損しても、工業的に最も望ましくない連続運転の停止が防止できる。
- ⑤本発明は単量体溶液が非流動化したのちに上部フィルムを接着するので、重合体ゲルの膜厚の不均一によって生じる欠点を大巾に減少できる。
- ⑥下部フィルムの送入により、金属製の可動式担体への重合体ゲルの接触が避けられ、その結果、剥離の問題が解決される。また金属製

の担体に離型剤などを塗布する必要もないので、重合体ゲルへの不純物の混入を防止しうる。

- ⑦従来技術では不可能とされていた高い単量体溶液濃度での重合反応を行なうことができ、単量体溶液の層を従来よりも厚くすることができることになり、同一の可動式ベルトを使用しても生産性を著しく改良することができる。

以上のごとき本発明の方法は、従来技術の諸問題点を解消するばかりか、光重合方法による一層安定な工業化技術を開発し、しかも連続製造方式に結びつけた技術は全く他に類をみないところの新規な製造技術を提供するものである。

次に本発明の方法を実施例により具体的説明する。

実施例 1

下記の単量体混合溶液および重合開始剤溶液を調製し、第1図に示される重合装置を後述のごとく調整し、アクリル系重合体ゲルを連続的

に製造した。また、合成樹脂フィルムを供給しないばあいも併せて実施して、第1表(30分反応における重合状態)、第2表(重合装置の経時的変化)、第3表(重合体ゲルの均一性)に示す評価を行ない、それぞれの結果をそれぞれ、第1表、第2表および第3表に示した。

[単量体混合溶液]		(kg)
アクリルアミド		12.80
アクリル酸		2.40
苛性ソーダ		1.38
ノニオン系界面活性剤		
[ポリオキシエチレンノニル		
フェニルエーテル HLB=15]		0.01
チオ尿素		0.16
脱イオン水		23.27
計		40.00

[重合開始剤溶液]		
ベンゾインイソプロピルエーテル	5 g	
メタノール	147 ml	
計		150 ml

[重合装置の調整]

①第2図に示される両側端にゴム製の堰(1)を設けた有効巾450mm、有効長3,000mmの可動式ベルト(ステンレス鋼製エンドレスベルト)(2)を回転ドラム(4)により100mm/分の速度に調整する。

②エンドレスベルトの下方向から15℃の水を噴霧し、ベルト部を冷却槽(5)により冷却する。

③エンドレスベルトの上部に設置した4つの気密室(6)(上部ガラス(7)張り)に不活性ガス(窒素ガス)を各室当りに約1ml/H導入し、気密室(6)内の気相酸素を0.8容積%以下にコントロールする。

④気密室(6)上部約100mmの高さに設置されている紫外線ランプ(低圧水銀ランプ)(8)を点灯させ、エンドレスベルト上の紫外線の強度を20W/m²に調整する。合成樹脂フィルム(ポリエチレンフィルム、厚さ30μm、巾500mm)(10)を気密室(6)入口部より、可動式ベルト(エンドレスベルト)(2)の表面に接着させ、自動巻取機

(18') にセットする。

⑤合成樹脂フィルム（ポリエチレンフィルム、厚さ30 μ m、巾500mm）④を、気密室②を経由してエンドレスベルト約500mmの位置（単量体溶液供給口④からの位置、以下同様）でゲル上部に密着するように供給する。エンドレスベルト他端でポリエチレンフィルムを自動巻取り機③にセットする。

⑥単量体混合溶液貯槽(1)に、所定量配合された単量体混合溶液中の溶存酸素を窒素ガスにて脱気し、単量体混合溶液中の酸素濃度を1 μ g/g以下にしたのち、ラインミキサー⑧を経て前記の可動状態にあるエンドレスベルト上に13.5g/hの速度で供給する。一方、重合開始剤溶液②も、同様に窒素ガスにて脱気し、酸素濃度を1 μ g/g以下となしたのち、30ml/hの速度で供給する。単量体混合溶液と重合開始剤溶液②はライン中に設置されているラインミキサー⑧にて均一に混合され、単量体溶液供給口④からベルト上に供給される。単量体混合溶液（液温

約20℃）は厚さ5mmでベルト上で80分間紫外線照射される。

⑦単量体混合溶液はエンドレスベルト上に供給してから約2分（200mmの位置）で重合が開始し、約4分（400mmの位置）で非流動状のゲル（プリン状）を屈した。エンドレスベルト約500mmの位置から供給したポリエチレンフィルムはゲル②に密着状態となり、そのままエンドレスベルト他端まで移動する。エンドレスベルト他端において、重合体上部表面に密着したポリエチレンフィルムはフィルム自動巻取機③および(18')で剥離除去されるので、重合体は巾450mm×厚さ5mmの帯状重合体ゲルとして重合体剥離板④により剥離されてローラー(7)上にて連続的に取得される（約3時間、18mの帯状重合体ゲルの取得）。

⑧えられた重合体ゲルは必要に応じ、チップ状ないし粒状に破砕されたのち、乾燥・粉末状とすることも可能である。本発明の方法によってえられた帯状重合体ゲルは、たとえば3mm×5

mm×5mmのチップ状に解砕されたのち、粉砕機によって約3mm ϕ の粒子に粉砕され、しかるのち、80℃で約1時間流動乾燥せしめられる。えられた重合体粉末は水溶液状態で水不溶性物質をほとんど含有しない高粘度を示し、固有粘度（ η ） $\frac{30}{1N-HNO_3}$ として23.5dl/gであり、凝集剤などとして使用することができる。

【以下余白】

第1表 (30分反応における重合状態の確認)

経時 (時間)	フィルム供給時		フィルム供給なし時	
	重合体表面温度 (℃)	重合体形状	重合体表面温度 (℃)	重合体形状
イ. 供給開始	20	水溶液状	20	水溶液状
ロ. 2分後	22	"	22	"
ハ. 4分後	30	プリン状	30	プリン状
ニ. 5分後	35	ゲル状 (軟)	43	ゲル状 (軟)
ホ. 10分後	50	" (やや硬)	75	" (やや硬)
ヘ. 20分後	43	" (やや硬)	53	" (硬)
ト. 30分後	19	" (硬)	20	" (硬)

第 3 表 (重合体ゲルの均一性)

供給開始 後の時間 (分)	帯状重合体の サンプル位置 (m)	フィルム供給時		フィルム供給なきとき	
		重合体ゲル 固形分(%)	重合体ゲル 固有粘度	重合体ゲル 固形分(%)	固有粘度
10	1	40.8	28.7	41.8	23.5
50	5	40.7	28.6	42.5	水不溶解物あり 23.8
100	10	40.9	28.9	42.9	水不溶解物あり 23.0
150	15	40.7	28.5	43.5	水不溶解物多し 23.2
180	18	40.6	28.4	43.3	水不溶解物多し 22.0

* 帯状重合体の先端からの距離

第 2 表 (重合装置の経時的変化 (ロングラン運転時の状況変化))

ベルト位置 (供給口側より の距離 (mm))	経 時 (H)	フィルム供給時		フィルム供給なきとき	
		気密室ガラス	ベルト表面 温度 (V/㎡)	気密室ガラス	ベルト表面 温度 (V/㎡)
イ 500	1	やや曇りあり	19.6	曇りあり	18.5
	2	曇る	19.8	水滴付着多し	18.0
	3	水滴あり	19.1	水滴および重合体 付着	17.6
ロ 1,000	1	透 明	19.8	水滴多し	18.0
	2	"	19.8	重合体付着多し	17.4
	3	"	19.8	重合体付着非常に 多し	15.8
ハ 1,500	1	透 明	19.7	水滴多し	17.8
	2	"	19.5	重合体付着多し	16.7
	3	"	19.4	重合体付着非常に 多し	15.2
ニ 2,000	1	透 明	19.7	水滴多し	17.8
	2	"	19.6	重合体付着多し	16.7
	3	"	19.4	重合体付着非常に 多し	15.0
ホ 2,500	1	透 明	19.5	水滴あり	17.8
	2	"	19.6	やや重合体付着有	17.6
	3	"	19.4	重合体付着多し	16.6
ヘ 3,000	1	透 明	19.7	曇りあり	16.8
	2	"	19.7	水滴あり	18.5
	3	"	19.6	水滴多し	17.4

第2表から、フィルム供給なきときのガラス表面の汚れ状態、それに伴い温度は著しく
劣化することが確認できる。

比較例 1

エンドレスベルト上部に設置した気密室すべてを取りはずし、単量体溶液供給口側の前方200mmの位置より、エンドレスベルト両側方に接着したゴム製埋の上部に長さ1000mm、30mmφのゴム棒を沿わせ、合成樹脂フィルム押えとした。

単量体溶液は、エンドレスベルト上の下部および上部合成樹脂フィルム間に供給し、ここへ窒素ガスを吹込み空気との接触を断つように配慮した。

それ以外は実施例1と同様の〔単量体水溶液〕、〔重合開始剤溶液〕および〔重合装置の調整〕①～⑤によりアクリル系重合体ゲルを連続的に製造した。ただし、単量体水溶液は供給直後より下部および上部ポリエチレンフィルムと密着する。

単量体水溶液はエンドレスベルト上の2枚のポリエチレンの間に供給されたのち、20V/㎡で紫外線照射され、約2分(200mmの位置、単量

体水溶液供給口からの位置、以下同様)で重合が開始し、約4分(400mmの位置)で非流動状のゲル(プリン状)を呈した。

重合体の表面温度は約9分(900mmの位置)で68℃の最高温度を示し、そのままエンドレスベルト後方(他端)に移動する間に重合は進行した。エンドレスベルト後方(他端)において、重合体上部および下部面に密着したポリエチレンフィルムは自動フィルム巻取機(13')で剥離除去され、重合体は、巾450mm×厚み5mmの帯状の重合体ゲルとして連続的にえられた。

単流体水溶液供給開始95分後に上部を覆うポリエチレンフィルムの巻ぎ目が生じ、粘着テープで接合させて供給したが、最高温度を示すあたりの位置で(約900mm)ポリエチレンフィルムが熱により伸びて不均等な状態となったため巻ぎ目の破損が生じ、ポリエチレンフィルムが蛇行して前方に向かってゲルから剥離しはじめたため、急ぎで運転を停止しフィルムの修復を行な

わねばならなかった。

重合進行途中において、ゲルは空気中に露出したため、フィルム修復を行なったがその前後約500mmのゲル表面部分是不完全な重合となり、エンドレスベルト後方(他端)でポリエチレンフィルムを剥離してえられた重合体ゲルの当該部分は第4表に示すごとく、他の部分と比べて好ましくない結果となった。

また、比較例1でえられた重合体上表面は、全般的に平滑性に欠けていた。

なお、このフィルム破損を修復するために要した停止時間は約15分間であった。

〔以下余白〕

第 4 表

供給後の時間 (分)	帯状重合体のサン プル位置* (m)	重合体 ゲル固 形分 (%)	固 有 粘 度	重合率 (%)
10	1	40.7	22.8	98.0
50	5	40.5	22.5	98.3
100	10	41.8	17.2	76.2
150	15	40.8	22.3	98.2
180	18	40.6	22.7	98.1

* 帯状重合体の先端からの距離

なお、供給開始後の時間はポリエチレンフィルムトラブル修復のための停止時間を除いた。

実施例 2

窒素ガスの流入量を変化させた以外は実施例1と同様にアクリル系重合体ゲルを連続的に製造して、重合状態を観察した。その結果を第5表に示す。

〔以下余白〕

重合ガス投入量 (ml/分)					フィルム供給するとき	
1 室	2 室	3 室	4 室	5 室	重合体ゲルの状態	重合率 (%)
1	1	1	1	1	裏面とも未重合なし	99.3
1	1	1	1	0	裏面やや軟弱	99.3
1	1	1	0	0	裏面とも軟弱	99.0
1	1	0	0	0	裏面やや軟弱	98.5
1	0	0	0	0	裏面やや軟弱	約 50

※表 4 表から、本発明におけるフィルム製造法により、重合体投入量を大幅に削減していることが確認できる。

② 単量体水溶液を供給してから約 3 分後に単量体水溶液の温度が上昇し始め、約 5 分の段階で非流動性の柔らかいプリン状を呈した。この時点で気密室 (図 1) 上部より合成樹脂フィルム (ポリエチレンフィルム) (図 2) をゲル (図 3) の上部に密着させて重合を継続すると、約 18 分の時点で重合温度が最高 (58℃) となった。

供給開始後 30 分後に可動式ベルト (エンドレスベルト) (図 4) の他端からえられた重合体ゲルは表面とも、未重合と見られる溶液は全く認められなかった。重合体ゲルと可動式ベルトとの密着性は全く認められなかった。えられた重合体ゲル上下表面の凹凸は認められず、平滑であった。また、約 4.0 時間のロングランテストにおいて、気密室ガラス表面の汚れ、曇りは全く見られず、ベルト表面上の紫外線照度は 19.2 ~ 20.0 W/m² であり、微小の低下となったに過ぎなかった。

③ えられた約 22 m の重合体ゲルの分析的パラッキは以下の通りであった。

重合体ゲル固形分 (重量%)
(最低値) (最高値)
59.8 ~ 61.0
重合体ゲル固有粘度 (dl/g)
(最低値) (最高値)
8.0 ~ 8.3

④ また、比較のために実施したポリエチレンフィルムを上部より供給しないばあいは、ロングランの時間経過とともに単量体の突沸によるガラス表面の曇り、汚れが著しくなり、重合に必要なとする光強度の確保が不可能となった。このばあいの重合状態を第 6 表に示す。

【以下余白】

特開平 1-138210 (10)

実施例 3

【単量体混合溶液】

β-メタクリロイルオキシ
エチルトリメチルアンモニウムクロリド (80 重量% 水溶液) 30.6 kg
アクリルアミド (50 重量% 水溶液) 11.1 kg
ポリオキシエチレンジスチレン化
フェニルエーテル (HLB-12) 15 g
次亜リン酸ソーダ 3 g
純水 8.3 kg
計 50.0

【重合開始剤溶液】

ベンゾインイソプロピルエーテル 6 g
メタノール 147 ml
150 ml

① 上記の単量体水溶液および重合開始剤溶液を調製して、実施例 1 と同様の重合装置および製造条件にて重合体ゲルを連続的に製造した。ただし、合成樹脂フィルム (ポリエチレンフィルム) は実施例 1 と同様にセットして実施した。

第 6 表

供給開始経時 (時間)	1日後	2日後	3日後	4日後
重合体ゲル重合状態	表面とも良好	表面軟弱	表面軟弱	表面未重合あり 裏面未重合多い

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のアクリル系重合体ゲルの連続製造方法を実施するに適した装置の一例を示す図、第2図は第1図に示される気密室の内部を示す断面図である。

(図面の主要符号)

- (1) : 単量体混合溶液貯槽
- (2) : ゲル
- (3) : 可動式ベルト
- (4) : 回転ドラム
- (5) : 冷却槽
- (6) : 重合体剥離板
- (7) : ローラー
- (8) : 気密室
- (9) : 紫外線ランプ
- (10) : 合成樹脂フィルム
- (11) : ラインミキサー
- (12) : 重合開始剤溶液
- (13) : 自動巻取機
- (14) : 単量体溶液供給口

(5) : ガラス
(6) : 塩

特許出願人 第一工業製薬株式会社
代理人弁理士 朝日奈京太 ほか1名

図 1



